

ORIENTATED POLYESTER FILM AND LAMINATED FILM USING THE SAME

Publication number: JP2004009362 (A)

Publication date: 2004-01-15

Inventor(s): HASHIMOTO KATSUYUKI; IIDA MAKOTO; YANO SHINJI;
KUBO KOJI

Applicant(s): TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD

Classification:

- international: B29C55/00; B32B27/36; C08J7/04; B29C55/00;
B32B27/36; C08J7/00; (IPC1-7): B29C55/00; B32B27/36;
C08J7/04

[more >>](#)

- European: C08J7/04; C08J7/04L

Application number: JP20020162763 20020604

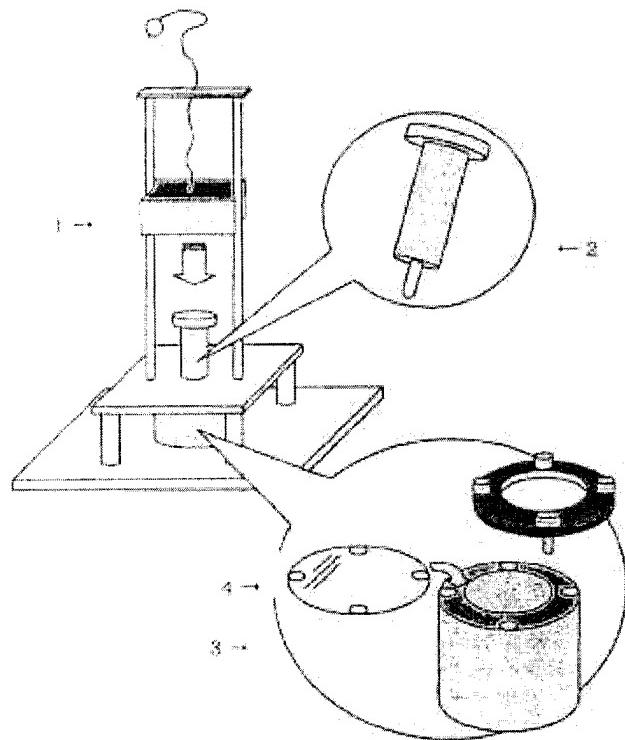
Priority number(s): JP20020162763 20020604

Also published as:

- JP4052021 (B2)
- US2004265539 (A1)
- US7022388 (B2)
- TW289507 (B)
- WO03102057 (A1)

Abstract of JP 2004009362 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thin oriented polyester film excellent in impact resistance, slip properties, transparency, dimensional stability and adhesiveness.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-9362
(P2004-9362A)

(43)公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷
B29C 55/00
B32B 27/36
C08J 7/04

F 1
 B29C 55/00
 B32B 27/36
 C08J 7/04 CFDZ

テーマコード(参考)
 4FO06
 4F100
 4F210

審査請求 未請求 請求項の数 18 O.L. (全 23 頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願2002-162763 (P2002-162763) 平成14年6月4日 (2002.6.4)	(71)出願人 帝人デュポンフィルム株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目1番1号 (74)代理人 100099678 弁理士 三原 秀子 (72)発明者 橋本 勝之 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社相模原研究センター内 (72)発明者 飯田 真 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社相模原研究センター内
---------------------	--	--

最終頁に続く

(54)【発明の名称】配向ポリエステルフィルムおよびそれを用いた積層フィルム

(57)【要約】

【課題】薄く、耐衝撃性に優れ、かつ滑り性、透明性、寸法安定性、接着性に優れたフィルムを得ることを目的とする。

【解決手段】ポリエステルからなる基材層フィルムの少なくとも片面に塗布層が設けられ、なおかつ少なくとも一方向に延伸された配向ポリエステルフィルムである。塗布層には高分子バインダーと高分子バインダーの屈折率と実質的に同一な微粒子とを含む。さらに配向ポリエステルフィルムはヘイズが1.5%以下、全光線透過率が85%以上、フィルム厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーが0.8J以上、そして280℃-30分における熱収縮率が4%以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステルからなる基材層フィルムの少なくとも片面に塗布層が設けられ、なおかつ少なくとも一方向に延伸された配向ポリエステルフィルムにおいて、

塗布層には高分子バインダーと高分子バインダーの屈折率と実質的に同一な微粒子とを含み、さらに配向ポリエステルフィルムはヘイズが1.5%以下、全光線透過率が85%以上、フィルム厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーが0.8J以上、そして280℃-30分における熱収縮率が4%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【請求項 2】

10

ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレートであることを特徴とする請求項1記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】

280℃-30分における熱収縮率が1%以下であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】

高分子バインダーおよび微粒子の屈折率が、ともに1.50～1.60の範囲内であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

高分子バインダーが、ポリエステル樹脂およびオキサソリン基とポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂との混合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

20

【請求項 6】

表面の3次元中心線平均粗さSRαが両面とも2～20nmの範囲であり、少なくとも片面の十点平均粗さRzが50～150nmの範囲であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

ポリエステルフィルムは連続製膜法により製膜されたものであり、連続製膜方向の屈折率をnMD、連続製膜方向と垂直な方向の屈折率をnTDとしたときに、下記式で表されるフィルム面方向の屈折率差指数△nの絶対値が50以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

80

$$\Delta n = (n_{MD} - n_{TD}) \times 1000$$

【請求項 8】

ヤング率が3～15GPaであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルムの少なくとも一つの塗布層上に、ハードコート層が積層されていることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項 10】

40

請求項1～8のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム上あるいは請求項9記載の積層フィルム上に、ガスバリア層が積層されていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 11】

請求項1～8のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム上あるいは請求項9～10のいずれかに記載の積層フィルム上に、透明導電層が積層されていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 12】

フィルム厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーが0.8J以上であることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 13】

EJ用基板フィルムとして用いられるなどを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の

50

配向ポリエステルフィルム。

【請求項 1 4】

E I 用基板フィルムとして用いられる特徴とする請求項 9 ~ 1 2 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 1 5】

電子ペーパー用基板フィルムとして用いられる特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 1 6】

電子ペーパー用基板フィルムとして用いられる特徴とする請求項 9 ~ 1 2 のいずれかに記載の積層フィルム。 10

【請求項 1 7】

太陽電池用基板フィルムとして用いられる特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項 1 8】

太陽電池用基板フィルムとして用いられる特徴とする請求項 9 ~ 1 2 のいずれかに記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステルからなる基材層フィルムの少なくとも片面に塗布層が設けられ、 20 なあかつ塗布層形成後に少なくとも一方向に延伸されて配向されたポリエステルフィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、耐薬品性を有するため、磁気テープ、強磁性薄膜テープ、写真フィルム、包装用フィルム、電子部品用フィルム、電気絶縁フィルム、金属ラミネート用フィルム、ガラスディスプレイ等の表面に貼るフィルム、各種部材の保護用フィルム等の素材として広く用いられている。

【0 0 0 3】

液晶ディスプレイに代表される画像表示装置には、従来ガラス基板が用いられてきた。しかし、近年、画像表示装置は薄型、軽量化、大画面化、形状の自由度、曲面表示という要求から、重くて割れやすいガラス基板から高透明高分子フィルム基板への検討が行われてきている。特に近年では有機 E I しに代表される自発光素子の開発が進み、液晶ディスプレイのようにバックライトを採用せざるを得ないために多くの部材を使用する必要がある画像表示装置にとって変わろうとしており、このような用途でもガラスの欠点のひとつである割れ易さや重さを改良したいという要求が年々高まっている。 30

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、薄いフィルムを用いてガラスの欠点である耐衝撃性を充分なレベルで改良し、かつ透明性、ハードコートや粘着剤への接着性に優れた高分子フィルムを提供することはこれまで非常に困難であった。また、上記に代表されるディスプレイ用途に使用される高分子フィルムは、用途に応じて、ガスバリア層、導電体層、半導体層、発光体層などが積層されるが、これらの層の積層においては、蒸着、イオンフレーティング、スパッタ、プラズマ C D V 等々の手法が用いられる。上記手法を適用する際には、手法によって高低はあるものの、かなりの高温にフィルムがさらされるため、フィルムの熱収縮に機能層を堆積する際、あるいは体積した後に積層体にひびが入ったり、逆にシワが寄ることで積層体を破壊するなどして十分な機能を発揮できなくなるなどの課題があった。 40

【0 0 0 5】

本発明は、かかる従来技術の課題を解消し、滑り性、透明性、寸法安定性、耐衝撃性、接

50

着性に優れたポリエステルフィルムを供給することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の配向ポリエステルフィルムは、ポリエステルからなる基材層フィルムの少なくとも片面に塗布層が設けられ、なおかつ少なくとも一方に向て延伸されて配向されたポリエステルフィルムである。そして、塗布層には高分子バインダーと高分子バインダーの屈折率と実質的に同一な微粒子とを含み、さらにポリエステルフィルムはヘイズが1.5%以下、全光線透過率が85%以上、厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーが0.3J以上、そして230°C-80分における熱収縮率が4%以下であることを特徴とする。

【0007】

10

また本発明の積層フィルムは、そうした本発明の配向ポリエステルフィルムの少なくとも一つの塗布層上に、ハードコート層が積層されていることを特徴とする。あるいはまた本発明の積層フィルムは、本発明の配向ポリエステルフィルム上に、ガスバリア層が積層されていることを特徴とする。さらにまた本発明の積層フィルムは、本発明の配向ポリエステルフィルム上に、透明導電層が積層されていることを特徴とする。

【0008】

本発明の配向ポリエステルフィルムは、ヘイズが1.5%以下であることが必要である。ヘイズが1.5%を超えると透明性が悪くなり輝度が低下するためディスプレイ用として使用することは困難である。ヘイズはより好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

20

【0009】

また本発明の配向ポリエステルフィルムは、全光線透過率は85%以上であることが必要である。全光線透過率85%を下回ると透明性が悪くなり輝度が低下するためディスプレイ用として使用することは困難である。全光線透過率はより好ましくは87%以上、特に好ましくは90%以上である。

【0010】

さらに本発明の配向ポリエステルフィルムは、厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーは0.8J以上であることが必要である。厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーが0.8Jを下回ると耐衝撃性が悪くなり、割れやすくなるためフレキシブルディスプレイ用途として使用することは困難である。厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーはより好ましくは0.4J以上、特に好ましくは0.5J以上である。

30

【0011】

なおかつ本発明の配向ポリエステルフィルムは、230°Cで80分間ににおける熱収縮率は4%以下であることが必要である。この熱収縮率が4%を超えるとフィルム上に機能層を積層する際、あるいは体積した後に積層体にひびが入ったり、逆にシワが寄ることで積層体を破壊されるなどして十分な機能を発揮できなくなる。熱収縮率はより好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下である。

【0012】

40

また本発明の配向ポリエステルフィルムは、フィルム表面の3次元中心線平均粗さ R_a はいずれの面においても2~20nmであることが好ましい、 R_a が2nmを下回ると、十分な易滑性が得られず巻取りが困難になる。また20nmを超えると易滑性は優れていがフィルム上に機能膜を積層する際、塗布抜けや蒸着抜けが発生し十分な機能が発揮できなくなる。

【0013】

さらにまた本発明の配向ポリエステルフィルムは、少なくとも片面の十点平均粗さ R_z が50~150nmの範囲であることが好ましい、 R_z が50nmを下回ると、十分な易滑性が得られず巻取りが困難になる。また150nmを超えると易滑性は優れていがフィルム上に機能膜を積層する際、塗布抜けや蒸着抜けが発生し十分な機能が発揮できなくなる。

【0014】

50

また本発明の配向ポリエステルフィルムは、連続製膜法により製膜する際に、連続製膜方向の屈折率をnMD、連続製膜方向と垂直な方向の屈折率をnTDとした時、フィルム面方向の屈折率差指数 $\Delta n = (nMD - nTD) \times 1000$ が $-50 \leq \Delta n \leq 50$ であるのが好ましい。 Δn の絶対値が50を超えるとフィルムの面方向の異方性が大きく、熱収縮率の異方性も大きくなり機能層を積層する際特定方向にシワが入ったりヒビが入り十分な機能が発揮できなくなる。面方向の屈折率差指数はさらに好ましくは $-40 \leq \Delta n \leq 40$ 、特に好ましくは $-80 \leq \Delta n \leq 80$ の範囲内である。

【0015】

また本発明の配向ポリエステルフィルムは、ヤング率が8~15GPaであるのが好ましい。8GPaを下回るとフィルムが伸び易くロールで扱うのに適さない。また15GPaを超えるフィルムは生産性の面から好ましくない。ヤング率はより好ましくは4~12GPa、特に好ましくは5~10GPaの範囲である。

10

【0016】

本発明において配向ポリエステルフィルムは、フィラーを含有しないか、含有しても特性に影響を与えないような小粒径、少量であることが好ましい。また配向ポリエステルフィルムの厚みは、液晶、ハードコート、タッチパネル、防処理、PDP用電磁波シールドフィルム、有機EL、電子ペーパー、太陽電池等、の支持体として使用する場合に必要な強度とある程度自由な屈曲性を得るために12~500μmであることが好ましい、さらに好ましくは25~350μmで、特に好ましくは50~250μmである。

20

【0017】

<ポリエステル>

本発明において、基材層としてのフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。

【0018】

かかるポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等を例示することができ、これらとの共重合体またはこれと小割合の他樹脂とのブレンドであってもよい。これらのポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが力学的物性や光学物性等のバランスが良いので好ましい。特にポリエチレン-2,6-ナフタレートは機械的強度の大きさ、熱収縮率の小ささ、加熱時のオリゴマー発生量の少なさなどの点でポリエチレンテレフタレートにまさっているので最も好ましい。

30

【0019】

ポリエステルは、ホモポリマーでも、第三成分を共重合したコポリマーでもよいが、ホモポリマーが好ましい。ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合、コポリマーとしてイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートが最適である。このイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートは、イソフタル酸が5mol%以下であることが好ましい。ポリエステルにはイソフタル酸以外の共重合成分または共重合アルコール成分が、その特性を損なわない範囲、例えば全酸成分又は全アルコール成分に対して3モル%以下の割合で、共重合されてもよい。該共重合酸成分としては、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アセライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の如き脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができます。

40

【0020】

ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートである場合、主たるジカルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸が用いられ、主たるグリコール成分と

50

してエチレングリコールが用いられる。ナフタレンジカルボン酸としては、たとえば2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸を挙げることができ、これらの中で2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ここで「主たる」とは、本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分において全繰返し単位の少なくとも90mol%、好ましくは少なくとも95mol%を意味する。

【0021】

コポリマーである場合、コポリマーを構成する共重合成分としては、分子内に2つのエステル形成性官能基を有する化合物を用いることができ、かかる化合物としては例えば、
酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の如きジカルボン酸、P-オキシ安息香酸、P-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、或いはアロビレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレンオキシドグリコールの如き2価アルコールを好ましく用いることができる。
10

【0022】

これらの化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を用いることができる。またこれらの中では好ましくは酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P-オキシ安息香酸であり、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物である。
20

【0023】

また、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートは、例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって末端の水酸基および/またはカルボキシル基の一部または全部を封鎖したものであってよく、極く少量の例えはグリセリン、ペントエリスリトール等の如き三官能以上のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で共重合したものであってもよい。
30

【0024】

本発明におけるポリエステルは従来公知の方法で、例えはジカルボン酸とグリコールの反応で直接低重合度ポリエステルを得る方法や、ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとを従来公知のエステル交換触媒である、例えはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、コバルトを含む化合物の一種または二種以上を用いて反応させた後、重合触媒の存在下で重合反応を行う方法で得ることができる。重合触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、二酸化ケルマニウムで代表されるようなケルマニウム化合物、テトラエチルチタネート、テトラブロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、酸チタニルアンモニウム、酸チタニルカリウム、チタントリスアセチルアセトネートのようなチタン化合物を用いることができる。
40

【0025】

エステル交換反応を経由して重合を行なう場合は、重合反応前にエステル交換触媒を失活させる目的でトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-*n*-ブチルホスフェート、正リン酸等のリン化合物が通常は添加されるが、リン元素としてのポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート中の含有量が20~100重量PPmであることがポリエステルの熱安定性の点から好ましい。

【0026】

なお、ポリエステルは、溶融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素などの不活

10

20

30

40

50

性気流中において更に固相重合を施してもよい。

【0027】

また本発明においてポリエステルは、エチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-カルボキシレート単位を90モル%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上有するポリエステルが好ましい。

【0028】

ポリエステルの固有粘度は0.40dL/g以上であることが好ましく、0.40~0.90dL/gであることが更に好ましい。固有粘度が0.40dL/g未満では工程切断が多発することがある。また0.9dL/gより高いと溶融粘度が高いため溶融押出しが困難であるうえ、重合時間が長く不経済であり好ましくない。

10

【0029】

ポリエステルには、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒を含有することもできる。

【0030】

<塗布層>

本発明の配向ポリエステルフィルムは、ポリエステルからなる基材層フィルムの少なくとも片面に、塗布層が設けられている。この塗布層は高分子バインダーと微粒子を含有し、該高分子バインダーと微粒子は実質的に同一の屈折率を有する。実質的に同一の屈折率を有するとは、両者の屈折率差が0.04以下であると言ふ。より好ましくは0.02以下、さらに好ましくは0.01以下、特に好ましくは0.005以下である。屈折率の差が0.04を超えると高分子バインダーと微粒子の境界での屈折率の差により光が大きく散乱し、塗布層のヘイズが高くなり、透明性が悪くなる。

20

【0031】

高分子バインダーは、良好な接着性を付与する観点から、ポリエステル樹脂およびオキサソリン基とポリアルキレンオキシド鎖とを有するアクリル樹脂の混合体であることが好ましい。高分子バインダーは、水に可溶性または分散性のものが好ましいが、多少の有機溶剤を含有する水に可溶なものも好ましく用いることができる。

【0032】

高分子バインダーを構成するポリエステル樹脂として、下記の多塩基酸成分とジオール成分から得られるポリエステルを用いることができる。すなわち、多価塩基成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2,6-ノナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸、5-ノナトリウムスルホイソフタル酸を例示することができる。高分子バインダーを構成するポリエステル樹脂としては、2種以上のジカルボン酸成分を用いた共重合ポリエステルを用いることが好ましい。ポリエステル樹脂には、若干量であればマレイン酸、イタコン酸等の不飽和多塩基酸成分が、或いはP-ヒドロキシ安息香酸等の如きヒドロキシカルボン酸成分が含まれていてもよい。

30

【0033】

ポリエステル樹脂のジオール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、ジメチロールプロパン等や、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを例示することができる。

40

【0034】

高分子バインダーのポリエステル樹脂のガラス転移点は、好ましくは40~100℃、更に好ましくは60~80℃である。この範囲であれば、優れた接着性と優れた耐傷性を得ることができる。他方、ガラス転移温度が40℃未満であるとフィルム同士でプロッキンが発生しやすくなり、100℃を超えると塗膜が硬くて脆くなり、耐傷性が悪化して好ましくない。

【0035】

50

高分子バインダーの構成成分として用いられることのあるオキサゾリン基とポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂として、例えば以下に示すようなオキサゾリン基を有するモノマーと、ポリアルキレンオキシド鎖を有するモノマーからなるアクリル樹脂を用いることができる。

【0086】

オキサゾリン基を有するモノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリンを例示することができます。これらの1種または2種以上の混合物を使用することができます。これらの中、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的に入手しやすく好適である。オキサゾリン基を有するアクリル樹脂を用いることにより塗布層の凝集力が向上し、ハードコートや粘着層等との密着性がより強固になる。更に、フィルム製膜工程内やハードコートの加工工程内の金属ロールに対する耐擦過性を付与することができます。

10

【0087】

ポリアルキレンオキシド鎖を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸のエステル部にポリアルキレンオキシドを付加させたものを挙げることができます。ポarialキレンオキシド鎖はポリメチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシドを挙げることができます。ポarialキレンオキシド鎖の繰り返し単位は8~100であることが好ましい。ポarialキレンオキシド鎖が有するアクリル樹脂を用いることで、塗布層の高分子バインダーのポリエステル樹脂とアクリル樹脂の相溶性が、ポarialキレンオキシド連鎖を含有しないアクリル樹脂と比較し良くなり、塗布層の透明性を向上させることができます。ポarialキレンオキシド鎖の繰り返し単位が8未満であるとポリエステル樹脂とアクリル樹脂との相溶性が悪く塗布層の透明性が悪くなり、100を超えると塗布層の耐湿熱性が下がり、高湿度、高温下でハードコート等との密着性が悪化して好ましくない。

20

【0088】

アクリル樹脂には、その他の共重合成分として例えば以下に例示されるモノマーを共重合することができます。即ち、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、セーブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、スマール酸、クロトン酸、ステレンスルホン酸及びその塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等）等のカルボキシ基またはその塩を有するモノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、セーブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）、N-アルコキシアクリルアミド、N-アルコキシメタクリルアミド、N,N-ジアルコキシアクリルアミド、N,N-ジアルコキシメタクリルアミド（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブロキシ基、イソブロキシ基等）、アクリロイルモルホリン、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド等のアミド基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物のモノマー；ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ステレン、α-メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリアルコキシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルスマール酸モノエステル、アルキルイタコン酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリ

30

40

50

テン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエンである。

【0039】

塗布層を形成するポリエステル樹脂の含有割合は5～95重量%であることが好ましく、特に50～90重量%であることが好ましい。塗布層を形成するオキサソリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂の塗布層中の含有割合は50～90重量%であることが好ましく、特に10～50重量%であることが好ましい。ポリエステル樹脂が95重量%を超えると、もしくはオキサソリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリル樹脂が5重量%未満になると塗布層の凝集力が低下し、ハードコートや粘着剤への接着性が不十分となる場合があり、好ましくない。アクリル樹脂が90重量%を超えるとポリエスルフィルムとの密着性が低下し、ハードコートや粘着剤への接着性が不十分となる場合があり好ましくない。10

【0040】

本発明において塗布層の高分子バインダーは、屈折率が通常は1.50～1.60の範囲である。

【0041】

<微粒子>

本発明で塗布層を構成する微粒子としては、シリカとチタニアの複合無機粒子を用いることが好ましい。このシリカとチタニアの複合無機粒子は、任意に屈折率の調整が可能で、屈折率を容易に調整することができます。高分子バインダーの屈折率は1.50～1.60の範囲であるため、容易に高分子バインダーと微粒子の屈折率を合わせることができます。微粒子の屈折率も、高分子バインダーと同じく1.50～1.60の範囲であることが好ましい。20

【0042】

微粒子の平均粒子径が40～120nmの範囲が好ましく、120nmより大きいと粒子の脱落が発生しやすくなり、40nmよりも小さいと十分な滑性、耐傷性が得られない場合があり好ましくない。微粒子の含有量は、塗布層の0.1～10重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満であると十分な滑性、耐傷性が得られず、10重量%を超えると塗膜の凝集力が低くなり接着性が悪化し好ましくない。

【0043】

<脂肪族ワックス>

塗布層には脂肪族ワックスを含有させることができがフィルム表面の滑性を得られるので好ましく、含有量は好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1重量%～10重量%である。この含有量が0.5重量%未満ではフィルム表面の滑性が得られないことがあります。30重量%を超えるとポリエスルフィルム基材への密着やハードコートや粘着剤等に対する易接着性が不足する場合があり好ましくない。脂肪族ワックスの具体例としては、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木口ウ、ホホバ油、パームワックス、ロジン変性ワックス、オウリキュリーワックス、サトウキビワックス、エスバルトワックス、バークワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウ、イボタロウ、セラックワックス等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシンワックス等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス、フィッシャートロファッシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリアロビレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス等の合成炭化水素系ワックスを挙げることができます。就中、ハードコートや粘着剤等に対する易接着性と滑性が良好なことから、カルナバワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスが特に好ましい。これらは環境負荷の低減が可能であることおよび取扱い易さから水分散体として用いることが好ましい。40

【0044】

<添加剤>

塗布層は、滑性、耐傷性を更に向上させるために、透明性に影響を与えない程度に他の微粒子を含有してもよい。他の微粒子としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム

、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、三酸化アンチモン、カーボンブラック、二硫化モリブデン等の無機微粒子やアクリル系架橋重合体、ステレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂等の有機微粒子を挙げることができる。これらのうち、水不溶性の固体物質は、水分散液中で沈降するのを避けるため、比重が8を超えない微粒子を選ぶことが好ましい。

【0045】

<製膜方法>

配向ポリエスチルフィルムは、例えば上記のポリエスチルをフィルム状に溶融押出し、キャスティングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを T_g ～(T_g+60)℃で縦方向、横方向に倍率2.0～5.0倍で2軸に延伸し、(T_m-100)～(T_m-5)℃の温度で1～100秒間熱固定することで所望のフィルムを得ることができます。延伸は一般に用いられる方法例えはロールによる方法やステンターを用いる方法で行うことができ、縦方向、横方向を同時に延伸してもよく、また縦方向、横方向に逐次延伸してもよい。塗布層は逐次延伸の場合、一方向に延伸した1軸配向フィルムに、水性塗液を塗布し、そのままもう一方に延伸し熱固定する。塗工方法としてはロールコート法、グラビアコート法、ロールプラッシュ法、スプレー法、エアーナイフコート法、含浸法、カーテンコート法等を単独または組み合わせて用いることができる。ここで、T_gは、ポリマーのガラス転移温度、T_mはポリマーの融点を表わす。

10

20

【0046】

さらに弛緩処理を行う場合は、加熱処理をフィルムの(X-80)～X℃の温度において行なうことが効果的である。ここでXは熱固定温度のことを表す。弛緩処理の方法としては熱固定後ロールに巻き取るまでの間で、熱固定ゾーンの途中でフィルムの両端部を切り離しフィルムの供給速度に対して引き取り速度を減速させる方法、2つの速度の異なる搬送ロールの間にあってIRヒーターで加熱する方法、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ加熱搬送ロール後の搬送ロールの速度を減速させる方法、熱固定後熱風を吹き出すノズルの上にフィルムを搬送させながら、供給の速度よりも引き取りの速度を減速する方法、あるいは製膜機で巻き取った後、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ搬送ロールの速度を減速する方法、あるいは加熱オーブン内やIRヒーターによる加熱ゾーンを搬送させながら加熱ゾーン後のロール速度を加熱ゾーン前のロール速度より減速する方法があり、いずれの方法を用いても良く、供給側の速度に対して引き取り側の速度の減速率を0.1～10%にして弛緩処理を行うことが好ましい。

30

【0047】

特に本発明の塗布層には、前述のような特徴を備える物を用いていることで、本発明で必要とされる特性を有するフィルムを製造することが可能となっている。

【0048】

<ハードコート層>

前述の本発明配向ポリエスチルフィルムの少なくとも一つの塗布層上に、ハードコート層を設けた積層フィルムは有用である。このハードコート層としては、耐薬品性、耐傷性に強い硬化性樹脂であれば特に限定しない。このような硬化性樹脂としては、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂などあるが、好ましくは、透明基材フィルムに対して、膜形成作業が容易で且つ鉛筆硬度を所望の値に容易に高めやすい電離放射線硬化型樹脂である。

40

【0049】

ハードコート層の形成に用いる電離放射線硬化型樹脂としては、アクリレート系官能基を持つものが好ましく、特にポリエスチルアクリレートまたはウレタンアクリレートが好ましい。ポリエスチルアクリレートは、ポリエスチル系ポリオールのオリゴマーのアクリレート及び／又はメタアクリレート（以下、アクリレートとメタアクリレートとを含めて（メタ）アクリレートと称することがある）から構成される。また、前記ウレタンアクリレ

50

ートは、ポリオール化合物とジイソシアネート化合物からなるオリゴマーをアクリレート化したものから構成される。なお、アクリレートを構成する単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレートなどがある。

【0050】

前記ハードコート層の硬度をさらに高めたい場合は、多官能モノマーを併用することができます。具体的な多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなど例示できる。

10

【0051】

ハードコート層の形成に使用するポリエステル系オリゴマーとしては、アジピン酸とグリコール(エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコールなど)やトリオール(グリセリン、トリメチロールプロパンなど)セバシン酸とグリコールやトリオールとの縮合生成物であるポリアジペートトリオールや、ポリセバシートポリオールなどが例示できる。なお、上記脂肪族のジカルボン酸の一部又は全てを他の有機酸で置換してもよい。この場合、他の有機酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸または無水フタル酸などが、ハードコート層に高度の硬度を発現することから、好みしい。

20

【0052】

ハードコート層の形成に使用するポリウレタン系オリゴマーは、ポリイソシアネートとポリオールとの縮合生成物から得ることができます。具体的なポリイソシアネートとしては、メチレン・ビス(4-フェニレンジイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート・ヘキサントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンのアダクト体、1,5-ナフチレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、エチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートニ量体、水添キシリレンジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオフォスフエートなどが例示でき、また、具体的なポリオールとしては、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーボネットポリオールなどのポリエステル系ポリオール、アクリル酸エステル類とヒドロキシエチルメタアクリレートとのコポリマーなどが例示できる。

30

【0053】

更に、上記の電離放射線硬化型樹脂として、紫外線硬化型樹脂を使用するときは、これらの樹脂中にアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミフィラベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステルまたはチオキサントン類などを光重合開始剤として、また、 γ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ γ -ブチルホスフィンなどを光増感剤として混合して使用するのが好みしい。

40

【0054】

なお、ウレタンアクリレートは、弾性や可塑性に富み、加工性(折り曲げ性)に優れる反面、表面硬度が不足し、2H以上の鉛筆硬度のものが得難い。これに対して、ポリエステルアクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択により、極めて高い硬度のハードコート層を形成することができます。そこで、高硬度と可塑性とを両立しやすいことから、ウレタンアクリレート60~90重量部に対して、ポリエステルアクリレート40~10重量部を配合させたハードコート層が好みしい。

【0055】

前記ハードコート層を形成するのに使用する塗工液には、光沢を調整するとともに、表面

50

の滑りを付与する目的で二次粒径が 20 μm 以下の不活性微粒子を、樹脂成分 100 重量部に対して 0.8 ~ 3 重量部加えることが好ましい。0.8 重量部以下では滑り性の向上効果が乏しく、他方、3 重量部を超えると得られるハードコート層の鉛筆硬度が低下することがある。塗工液に加える不活性微粒子としては、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの無機微粒子の他に、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、メラミン樹脂などの有機ポリマーの微粒子が例示できる。

【0056】

また、ハードコート層には、紫外線吸収剤を含有させることができます。これによって、透明基材及び着色剤（特に染料系）の紫外線劣化を防止し、長期間視認性と防爆性を保持することができます。紫外線吸収剤の種類は特定されないが、前述の特定の環状イミノエステルから選ぶことが好ましい。添加量は、ハードコート層を形成する樹脂に対し、0.1 ~ 10 重量 % が好ましい。0.1 重量 % 未満では紫外線劣化防止効果が小さく、10 重量 % を超えると耐摩耗性や耐擦傷性が低下することがある。添加方法は溶剤に分散して使用することが好ましい。

10

【0057】

ハードコート層を形成するための塗工方法は、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しこートなど、塗液の特性や塗工量に応じて、従来それ自体公知の方法を適宜選択すればよい。ハードコート層の厚みは特に限定されないが、1 ~ 15 μm の範囲が好ましい。塗液の固体分濃度は 30 ~ 70 重量 %、さらには 40 ~ 60 重量 % が好ましい。

20

【0058】

ハードコート層付きポリエステルフィルムの構成はポリエステルフィルムの易接着層側に設けられること以外は特に限定しない、片面でも両面であっても構わない。また、ハードコート層と反対面やハードコート層上にガスバリア層や導電層などの機能層を含む構成体でも構わない。

【0059】

<ガスバリア層>
前述の本発明配向ポリエステルフィルム上もしくは積層フィルム上に、ガスバリア層を設けた積層フィルムも有用である。特に、液晶表示パネルや有機エレクトロルミネッセンスのパネルとして用途においては好ましい。ガスバリア層としては、有機材料系および無機材料系があり、どちらもポリエステルフィルムに用いることができる。

30

【0060】

有機材料系のガスバリア層としては、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール-エチレン共重合体、などのビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体やアクリロニトリル-スチレン共重合体などのアクリロニトリル共重合体、あるいはポリ塩化ビニリデンなどの有機高分子材料からなる層を用いることができる。これららの材料は、本発明ポリエステル上にグラビアコーティング法によりガスバリア層とすることができます。ポリビニル系のバリア層を用いる場合、吸湿により酸素バリア特性が急激に低下しやすいため、別途、水蒸気バリアを形成させるのが好ましい。

40

【0061】

無機材料系のガスバリア層としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、および亜鉛からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の金属を主成分とする金属酸化物、金属窒化物をあげることができる。これららは、ガスバリア性に優れている材料として知られているものである。これららの酸化物の層は例えばスパッタ法、真空蒸着法、イオンフレーティング法、フラズマ CVD 法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法により作製することができます。

【0062】

この中でも、ガスバリア性、透明性、表面平滑性、屈曲性、膜応力、コスト等の点から珪素原子数に対する酸素原子数の割合が 1.5 ~ 2.0 の珪素酸化物を主成分とする金属酸

50

化物が良好である。

【0063】

珪素酸化物の珪素原子数に対する酸素原子数の割合は、X線光電子分光法、X線マイクロ分光法、オージェ電子分光法、ラサホーダ後方散乱法などにより分析、決定される。この割合が1.5よりも小さくなると屈曲性、透明性が低下することから、1.5~2.0が好ましい。

【0064】

金属酸化物からなる無機ガスバリア層の厚さとしては、5~200nmの範囲が好ましい。5nmより薄くなると均一に膜を形成することは困難であり、膜が形成されない部分が発生し、この部分からガスが浸透し、ガスバリア性が悪くなる。また、200nmよりも厚くなると透明性を欠くだけでなく、屈曲性が悪く、クラックが発生してガスバリア性が損なわれることがある。また、金属酸化物の製膜方法により特性は異なるが、一般的に金属酸化物の膜厚が厚くなるにつれて金属酸化物層の残留応力が大きくなるので、本発明の透明導電性高分子基板は、金属酸化物層形成後のカールが大きくなり好ましくない。

10

【0065】

更により高い透明性の要求に対してはフッ化マグネシウムを全体の重量に対して5~30重量%含有してなる、上記の珪素酸化物が好ましい。この場合、ガスバリア性の観点から膜厚は、60~200nmの範囲が好ましい。

【0066】

これらガスバリア層は、単独層として用いてもよく、また、複数層を併用してもよい。特に有機系ガスバリア層と無機系ガスバリア層を併用した場合、ガスバリア層のクラックに対する有機系ガスバリアの優れ耐性と、特に水蒸気に対する無機ガスバリア層の優れ耐性が相乗効果をなすため、特に好ましい組み合わせである。

20

【0067】

さらには、ポリエステルフィルムとガスバリア層との密着性を強化する目的で、これらの層間に各種のアンカー層を形成してもよい。かかるアンカー層としては、耐薬品性、透明性、良好な層間密着性を有する必要があり、例えば、珪素含有樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、紫外線硬化性アクリル樹脂等の放射線硬化性樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂等を挙げることができる。

30

【0068】

バリア層付き積層フィルムの構成は特に限定しないが、ポリエステルフィルム上に片面または両面積層する構成、ハードコート付き積層フィルムのハードコート面に積層する構成やその反対面に積層する構成等が挙げられる。また、導電層、アンカー層などの機能層を含む構成体であっても構わない。

【0069】

<透明電極層>

また前述の本発明配向ポリエステルフィルム上または積層フィルム上に、透明電極層を設けた積層フィルムも有用である。E.L.、電子ペーパー、太陽電池用として用いられる際には導電層が必要である。導電層としては、透明性、導電性に優れているものであれば特に限定しない。このような透明導電層としては、例えば不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タンクステン、フッ素等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化膜が挙げられる。なかでも酸化スズを2~15重量%含有したインジウム・スズ酸化物(ITO)の薄膜が透明性、導電性に優れているため好ましい。

40

【0070】

上記透明導電層の膜厚は目的の表面抵抗に応じて設定される。透明導電層の表面抵抗値は300Ω/□から1Ω/□まで目的に応じて設定され、その膜厚は通常10nmから400nm程度まで作製される。ただし、可視性を有する高分子基板上に透明導電層を作製する場合には、基板の曲げ応力に対する透明導電層の割れ防止から薄く作られることが望ましく、透明導電層の厚さとしては30nmから140nmが特に好ましい。また、低い抵

50

抗値を得るためにには130～200℃の温度にて熱処理するのが好ましい。

【0071】

透明電極層の構成は特には限定しないが、ポリエスチルフィルムの少なくとも片面に積層する構成、ハードコート付き積層フィルムの少なくとも片面に積層する構成、ガスバリア層付き積層フィルムの少なくとも片面に積層する構成等が挙げられる。また、その他機能層を含む構成体であっても構わない。

【0072】

なお本発明の積層フィルムにおいても、フィルム厚み100μm当たりの50%破壊エネルギーが0.8J異常であることが好ましい。この値が0.8Jを下回ると耐衝撃性が劣り、割れやすくなることから、フレキシブルディスプレイの用途への適用が困難になる。さらにこの値は、より好ましくは0.4J以上、特に好ましくは0.5J以上である。

10

【0073】

<用途>

本発明における配向ポリエスチルフィルムまたは積層フィルムは、ディスプレイ用途、例えば液晶、有機EL、電子ペーパー、タッチパネル、PDP用電磁波シールドフィルムとして、その他にも太陽電池用、窓張り用として好ましく用いることができる。

【0074】

有機ELディスプレイとして用いる時は、本発明のフィルムに、発光材料を積層することができます。電子ペーパーとして用いる時は上記いずれかの手段にて作成した積層フィルムに画像表示素子を積層することができます。また太陽電池として用いる時は上記いずれかの手段にて作成した積層フィルムに太陽電池素子を積層することができます。こうした用途において本発明の配向ポリエスチルフィルムまたは積層フィルムを用いることで、他の材料に比べて薄く、かつ耐衝撃性に優れた物を得ることができます。

20

【0075】

なおEL発光材料としては、以下に挙げる色素系発光材料、金属錯体系発光材料、高分子系発光材料を用いることができる。

【0076】

色素系発光材料としては、シクロヘンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマーなどを挙げることができます。

30

【0077】

また、金属錯体系発光材料としては、アルミニノリノール錯体、ベンゾキノリノールペリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亞鉛錯体、ベンゾチアゾール亞鉛錯体、アゾメチル亞鉛錯体、ポルフィリン亞鉛錯体、ユーロビウム錯体等、中心金属に、Al、Zn、Be等、またはTb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができます。

40

【0078】

さらに、高分子系発光材料としては、ポリバラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリピニルカルバゾール、ポリフルオレノン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、およびそれらの共重合体等を挙げることができます。

【0079】

【実施例】

なお、本発明における種々の物性値および特性は以下の如くして測定されたものであり且つ定義される。

【0080】

50

(1) フィルム厚み

電子マイクロメータ（アンリツ（株）製の商品名「K-812A型」）を用いて針圧30kgにてフィルム厚みを測定した。

【0081】

(2) ヘイズ、全光線透過率

JIS規格 K6714-1958に従い、全光線透過率 T_t （%）と散乱光透過率 T_d （%）を求め、ヘイズ $((T_d/T_t) \times 100)$ （%）を算出する。

【0082】

(3-1) 表面粗さ／3次元中心線粗さ SRa

非接触式3次元粗さ計（小坂研究所製の商品名「ET80HK」）を使用し、下記の条件で表面粗さ SRa を測定した。 10

波長780nmの半導体レーザー

測定長1mm

サンプリングピッチ2μm

カットオフ0.25mm

縦方向（フィルム連続製膜方向）拡大倍率10万倍

横方向（連続製膜方向と垂直方向）拡大倍率200倍

走査線数100本。

【0083】

(3-2) 表面粗さ／十点平均粗さ Rz

20

原子間力顕微鏡（Digital Instruments社製の商品名「NanoScope III AFM」のJスキャナー）を使用し、以下の条件で算出される Rz を測定した。

探針 単結合シリコンセンサー

走査モード タッピングモード

画素数 256×256データポイント

スキャン速度 2.0Hz

測定環境 室温、大気中

走査範囲 10μm□。

【0084】

30

(4) 热収縮率

フィルムサンプルに30cm間隔で標点をつけ、荷重をかけずに所定の温度のオーブンで熱処理を実施し、熱処理後の標点間隔を測定して、フィルム連続製膜方向（MD方向）と、製膜方向に垂直な方向（TD方向）において、下記式にて熱収縮率を算出した。

熱収縮率（%）＝（熱処理前標点間距離－熱処理後標点間距離）／熱処理前標点間距離×100

【0085】

(5) フィルムの屈折率差指數 Δn

アリズムカラ（Metricon社製の商品名「Model 2010」）を用いて、波長473nm、633nm、880nmでのフィルム連続製膜方向、製膜方向と垂直方向の屈折率を測定する。次に得られた測定値をコーリーの分散式である次式に当てはめる。

$$n_i = a + [b / (\lambda_i)^2] + [c / (\lambda_i)^4]$$

ここで式中の λ_i は測定波長。 n_i は波長 λ_i で測定された屈折率である。

【0086】

連立方程式を解くことによって定数の a 、 b 、 c を求める。そして得られた a 、 b 、 c との値を用いて、波長589nm（Na D線の波長）での屈折率を計算によって求め、フィルムの屈折率とする。そしてフィルムの屈折率差指數 Δn は、次式によって算出した。

$$\Delta n = (n_{TD} - n_{MD}) \times 1000$$

【0087】

50

(6) 塗布層成分の屈折率

高分子バインダーは、塗剤を90℃で板状に乾固させて、アッペ屈折率計(D線589nm)で測定した。また微粒子は、90℃で乾固させた微粒子を屈折率の異なる種々の25℃の液に懸濁させ、懸濁液が最も透明に見える液の屈折率をアッペの屈折率計(D線589nm)によって測定した。

【0088】

(7) ガラス転移温度

サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入して示差熱量計(TAinstroments社製商品名「DSC2920」)に装着し、25℃から20℃/分の速度で800℃まで昇温させ、300℃で5分間保持した後取り出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、-70℃から10℃/分の速度で昇温させてガラス転移温度(Tg:℃)を測定した。10

【0089】

(8) 固有粘度

固有粘度([η]dl/g)は、85℃のオクロロフェノール溶液で測定した。

【0090】

(9) 塗布層の厚み

フィルムの小片をエポキシ樹脂(リファインテック(株)製の商品名「エボマウント」)中に包埋し、Reichert-Jung社製Microtome 2050を用いて包埋樹脂ごと50nm厚さにスライスし、透過型電子顕微鏡(LEM-2000)にて加速電圧100KV、倍率10万倍にて観察し、塗膜層の厚みを測定した。20

【0091】

(10) 平均粒径

塗布層厚みの測定と同様の操作を行ない、100個の粒子の粒子径を測定し、平均値を平均粒子径とした。

【0092】

(11) ヤング率

フィルムを試料幅10mm、長さ15cmに切り、チャック感100mmにして引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分でインストロンタイプの万能引張試験装置にて引張り、得られる過重一伸び曲線の立ち上がり部の接線より、フィルム連続製膜方向(MD方向)と、製膜方向に垂直な方向(TD方向)において、ヤング率を計算する。30

【0093】

(12) 滑り性

フリクションテスター(HOYO ELECTRONICS CORP製の商品名「SF-T-1200S」)を用いて、10mm幅にスリットしたフィルムに40g/mm²の荷重T₁(g)をかけ、外径6mmのSUS304製のピン(表面粗さRa=20nm)に角度90°で接触させ、20mm/secの速度で走行させたときの引き取り荷重T₂(g)を検出し、次式によつて摩擦係数μを算出し、下記基準にて評価した。

$$\mu = \ln (T_1 / T_2)$$

○ 0.35以下の場合

△ 0.35~0.40の場合

× 0.4以上の場合。

【0094】

(13) ハードコートとの密着性

ポリエチルフィルムの塗布面に厚さ5μmのハードコート層を形成して基盤目のクロスカット(1mm²のマス目を100個)を施し、その上に24mm幅のセロハンテープ(ニチバン社製)を貼り付け。180°の剥離角度で急激に剥がした後、剥離面を観察し、下記基準で評価した。

○ 剥離面積が10%未満・・・接着力極めて良好

△ 剥離面積が10%以上40%未満・・・接着力やや良好

10

20

30

40

50

× 剥離面積が40%を超えるもの・・・接着力極めて不良。

【0095】

(14) 耐衝撃性

フィルムの50%破壊エネルギーE(J)を、図1の装置にて測定し、JIS規格K7211に基づき算出した。なお、図1中の1はおもり(質量300gまたは500g)、2はU型ポンチ(先端部直径4mm、質量142g)、3はフィルム固定治具、4は試料フィルムである。そして厚み100μmあたりの50%破壊エネルギーE₅₀(J)は

$$E_{50} = E \times 100 (\mu\text{m}) / \text{試料フィルム厚み} (\mu\text{m})$$

によって算出した。

10

【0096】

<塗布層中の樹脂組成と各成分の配合比>

実施例と比較例で用いた塗布層の組成と配合は、表1の通りである。ここで塗布層を構成する各成分は以下の物を用いた。

【0097】

ポリエステル：酸成分が2, 6-ナフタレンジカルボン酸63モル%/イソフタル酸32モル%/5-ナトリウムスルホイソフタル酸5モル%、グリコール成分がエチレングリコール90モル%/ジエチレングリコール10モル%で構成されている(T_g=76°C、平均分子量12000)。なお、ポリエステルは、特開平06-116487号公報の実施例1に記載の方法に準じて下記の通り製造した。すなわち、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル42部、イソフタル酸ジメチル17部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル4部、エチレングリコール33部、ジエチレングリコール2部を反応器に仕込み、これにテトラブトキシチタン0.05部を添加して窒素雰囲気下で温度を280°Cにコントロールして加熱し、生成するメタノールを留去させエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を徐々に255°Cまで上昇させ系内を1mmHgの減圧にして重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

20

【0098】

アクリル：メチルメタクリレート30モル%/2-イソプロペニル-2-オキサゾリン80モル%/ポリエチレンオキシド(n=10)メタクリレート10モル%/アクリルアミド30モル%で構成されている(T_g=50°C)。なお、アクリルは、特開昭68-37167号公報の製造例1~3に記載の方法に準じて下記の通り製造した。すなわち、四つ口フラスコに、イオン交換水302部を仕込んで窒素気流中で60°Cまで昇温させ、次いで重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5部、亞硝酸水素ナトリウム0.2部を添加し、更にモノマー類である、メタクリル酸メチル28.8部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン22.6部、ポリエチレンオキシド(n=10)メタクリル酸40.7部、アクリルアミド18.3部の混合物を3時間にわたり、液温が60~70°Cになるよう調整しながら滴下した。滴下終了後も同温度範囲に2時間保持しつつ、攪拌下に反応を継続させ、次いで冷却して固形分が25%のアクリルの水分散体を得た。

30

【0099】

微粒子1：シリカ及びチタニアの複合無機粒子(平均粒径:100nm)を用いた。なお、微粒子1は、特開平7-2520号公報の製造例及び実施例に記載の方法に準じて下記の通り製造した。攪拌羽根付きの内容積4リットルのガラス製反応容器にメタノール140g、イソプロパノール260g、およびアンモニア水(25重量%)100gを仕込み、反応液を調製し、反応液の温度を40°Cに保持しつつした。次に、3リットルの三角フラスコに、シリコンテトラメトキシド(Si(OMe)₄)、コルコート(株)製の商品名「メチルシリケート89」542gを仕込み、攪拌しながら、メタノール195gと0.1重量%塩酸水溶液(和光純業工業(株)製の85%塩酸を1/1000に水で希釈)28gを加え、約10分間攪拌した。続いて、チタニウムテトライソプロポキシド(Ti(O-i-Pr)₄)、日本曹達(株)製の商品名「A-1(TPT)」300gをイソプロパノール634gで希釈した液を加え、透明な均一溶液(シリコンテトラアルコキシドとチタニウムテトラアルコキシドの共縮合物)を得た。上記均一溶液1699gと

40

50

アンモニア水（25重量%）480gの各々を前記反応液中に、最初は滴下速度を小さくし、終盤にかけて徐々に速度を大きくして、2時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、得られた共加水分解物をろ過し、50℃で有機溶媒を乾燥させ、その後、水に分散化させ、濃度10重量%、屈折率1.56の微粒子1を得た。

【0100】

微粒子2：シリカフィラー（平均粒径：200nm、屈折率：1.42）（日産化学株式会社製の商品名「MP-2040」）を用いた。

【0101】

ワックス：カルナバワックス（中京油脂株式会社製の商品名「セロソール524」）を用いた。
10

【0102】

濡れ剤：ポリオキシエチレン（n=7）ラウリルエーテル（三洋化成株式会社製の商品名「ナロアクティーN-70」）を用いた。

【0103】

[実施例1]

ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル100部、およびエチレングリコール60部を、エステル交換触媒として酢酸マンガン四水塩0.03部を使用し、150℃から238℃に徐々に昇温させながら120分間エステル交換反応を行なった。途中反応温度が170℃に達した時点まで三酸化アンチモン0.024部を添加し、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル（エチレングリコール中で135℃、5時間0.11～0.16MPαの加圧下で加熱処理した溶液：リン酸トリメチル換算量で0.028部）を添加した。その後反応生成物を重合反応器に移し、290℃まで昇温し、27Pa以下の高真空中下にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.61dl/gの、実質的に粒子を含有しない、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを得た。
20

【0104】

このポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートのペレットを170℃で6時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、溶融温度305℃で溶融し、平均目開きが17μmのステンレス鋼細線フィルターで過し、3mmのスリット状ダイを通して表面温度60℃の回転冷却ドラム上で押し出し、急冷して未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを120℃にて予熱し、次に低速、高速のロール間で15mm上方より900℃のIRヒーターにて加熱して縦方向に3.1倍に延伸した。この縦延伸後のフィルムの片面に上記の塗剤1を乾燥後の塗膜厚みが0.1μmになるようにロールコーダーで塗工した。
30

【0105】

続いてテンターに供給し、145℃にて横方向に、3.2倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを240℃の温度で40秒間熱固定し厚み200μmの配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。薄いフィルムにて耐衝撃性に優れ、かつ滑り性、透明性、寸法安定性、接着性に優れたフィルムを得ることができた。

【0106】

[実施例2]

実施例1で得られた配向ポリエステルフィルムをロールに巻取った後、IRヒーターによる加熱ゾーンを用いて、処理温度220℃、弛緩率0.5%で弛緩処理を行い二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。薄いフィルムにて耐衝撃性に優れ、かつ滑り性、透明性、寸法安定性、接着性に優れたフィルムを得ることができた。ながら寸法安定性は特に優れていだ。

【0107】

[比較例1]

実施例1で用いたポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートに平均粒径0.85μmの球状シリカ粒子を0.1重量%練り込んだものを作成し、延伸倍率を縦方向に3.7倍、横方向に4.0倍延伸し、フィルム厚みが75μmであること以外は実施例1
40

と同様の方法にて2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。得られたフィルムは滑材が含まれているためヘイズが高く、全光線透過率も劣る不透明なフィルムになってしまった。また、延伸倍率が大きいため熱収縮率が大きなフィルムとなってしまった。

【0108】

[比較例2]

塗布層の組成が塗液2であること意外は実施例1と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。得られたフィルムは塗布層の微粒子と高分子バインダーとの屈折率差が大きいためヘイズが大きく不透明なフィルムとなってしまった。

10

【0109】

[比較例3]

塗布層の組成が塗液3であること意外は実施例1と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。得られたフィルムは塗布層に微粒子が存在しないため滑り性の悪いフィルムとなってしまった。

【0110】

[比較例4]

塗布層が無いこと、延伸倍率が表2の通り変更されている以外は実施例1と同様にして2軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。得られたフィルムは塗布層が無いため、滑り性、ハードコート層への密着性が悪く、また屈折率の異方性の大きいフィルムとなってしまった。

20

【0111】

[比較例5]

メチルテレフタレート96部、エチレンクリコール58部、酢酸マンガン0.038部及び三酸化アンチモン0.041部を夫々反応器に仕込み、下内温が240℃になるまでメタノールを留出せしめながらエステル交換反応を行い、該エステル交換反応が終了したのちトリメチルホスフェート0.097部を添加した。引き続いて、反応生成物を昇温し、最終的に高真空中280℃の条件で重縮合を行って固有粘度([η])0.64のポリエチレンテレフタレートのチップを得た。

【0112】

次に、このポリエチレンテレフタレートのチップを170℃で8時間乾燥したのち、二軸押出機に供給し、280℃で溶融混練し、急冷固化してマスターチップを得た。

30

【0113】

このポリエチレンテレフタレートのペレットを160℃で8時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、溶融温度295℃で溶融し、20℃に保持した冷却ドラム上で急冷固化せしめ未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを95℃で縦方向に3.5倍に延伸し、次いで下面、更に上面に下記の塗剤を乾燥後の厚みが0.1μmになるように塗布し、110℃で横方向に3.8倍に延伸したのち、280℃で熱処理し、厚みが100μmの二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。ヘイズ、全光線透過率は良好だが熱収縮率が大きく寸法安定性に欠けるフィルムとなってしまった。

40

【0114】

[比較例6]

市販の厚み200μmのポリエーテルスルファンフィルム（住友ペークライト社製の商品名「FS-1800」）を評価した。評価結果を表2に示す。ヘイズ、全光線透過率、熱収縮率は良好だったが、滑りにくく、耐衝撃性も劣るフィルムであった。

【0115】

[実施例3]

実施例1で得られたフィルムの塗布層側にハードコート層を形成するためのハードコート剤（大日精化工業（株）製の商品名「PETD-31」）を1ヒドロキシクロフェニルケトンと共に添加 脱泡して、ロールコート法でドライ厚みが5μmになるように塗工し、乾燥した後、電子線を175kVおよび10Mradの条件で照射してハードコー

50

ト塗膜を形成した。さらに、ハードコート層の反対面に真空蒸着装置にてSiとSiO₂の混合物よりなる蒸着材料を電子ビーム加熱により蒸発させ、厚さ20nmのSiO₂膜を形成した。

【0116】

次に、スパッタリング装置にて、Ar・O₂混合ガス(O₂濃度1.4VOL%)を導入し、圧力が0.27Paになるように調整し、ITOターゲット(SnO₂濃度5wt%)を用い、投入電力密度1W/cm²の条件でDCスパッタリングを行い、厚さ180nmに積層した後、150℃にて2時間熱処理を行いITO膜からなる積層フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表3に示す。薄い構成体にて耐衝撃性に優れたものを得ることができた。

10

【0117】

【実施例4】

実施例2で得られたフィルムに実施例3と同様の方法でハードコート層、ガスバリア層、透明導電層を積層したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表3に示す。薄い構成体にて耐衝撃性に優れたものを得ることができた。

【0118】

【比較例7】

実施例6で得られたフィルムに実施例3と同様の方法でハードコート層、ガスバリア層、透明導電層を積層したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表3に示す。耐衝撃性が悪く割れやすい積層フィルムになってしまった。

20

【0119】

【比較例8】

市販のITO膜付キガラス(コーニング社製の商品名「#1787」)から得られた特性を表3に示す。耐衝撃性が非常に悪いものであった。

【0120】

【表1】

	塗布層組成(重量%)					
	ポリエス テル	アクリ ル	微粒子 1	微粒子 2	ワック ス	濡れ剤
塗液1	67	20	3	-	5	5
塗液2	67	20	-	3	5	5
塗液3	70	20	-	-	5	5

30

【0121】

【表2】

評価項目 試験条件	厚み 延伸倍率 (縦方向×横方向 倍)	実施例1			実施例2			比較例1			比較例2			比較例3			比較例4			比較例5			
		μm	200	75	3.7×4.0	3.1×3.2	200	3.1×3.2	3.7×4.0	75	200	3.0×3.2	3.5×3.8	4.0×3.3	3.5×3.8	100	200	-	-	-	-	-	-
ヘイズ	%	1.0	1.0	21.0	1.7	0.8	0.7	0.8	1.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-
全光線透過率	%	87	87	82	87	87	87	87	82	87	87	85	85	90	90	88	88	-	-	-	-	-	-
中心線表面粗さ S Ra	nm	11	11	21	21	33	33	33	33	33	33	3	3	3	3	11	11	5	5	5	5	5	5
10点平均粗さ R z	nm	100	100	70	70	160	160	160	160	160	160	33	33	33	33	15	15	100	100	12	12	12	12
熱収縮率 (230℃×30分)	MD方向 TD方向	3.0 4.0	0.5 0.5	4.2 4.7	3.0 4.0	2.0 0.4	2.0 0.4	2.0 0.4	2.0 0.4	6.8 3.4	6.8 3.4	0.1 0.6	0.1 0.6	0.1 0.6	0.1 0.6	0.1 0.6	0.1 0.6						
屈折率差指数 ヤング率	△n MD方向 TD方向	-1 5.8 5.8	3 5.6 5.6	-16 6.1 6.4	-1 5.8 5.8	-1 5.7 5.7	-1 5.7 5.7	-1 5.7 5.7	-1 5.7 5.7	12 5.1 5.1	12 5.1 5.1	1 2.3 2.3	1 2.3 2.3	1 2.3 2.3	1 2.3 2.3	1 2.3 2.3	1 2.3 2.3						
滑り性	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	
ハードコート層密着性	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	
耐衝撃性 (E 50)	J	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
総合評価	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	

【0 1 2 2】
【速】

	実施例3	実施例4	比較例7	比較例8
耐衝撃性 (E_{50})	J	0.6	0.6	0.2

【0128】

【発明の効果】

本発明により、薄く、耐衝撃性に優れ、かつ滑り性、透明性、寸法安定性、接着性に優れたフィルムを得ることができる。

10

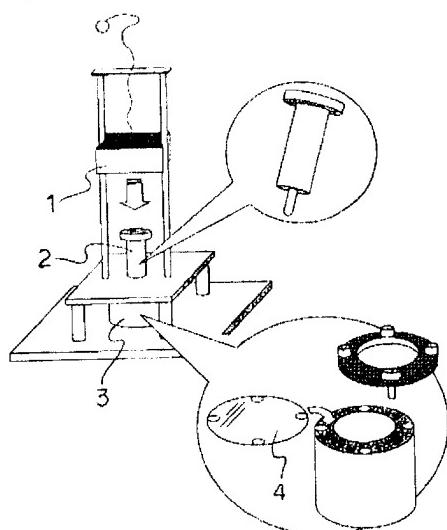
【図面の簡単な説明】

【図1】耐衝撃性試験装置。

【符号の説明】

- 1 あもり
- 2 ポンチ
- 3 フィルム固定治具
- 4 試料フィルム

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 真司

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 久保 耕司

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社相模原研究センター内

Fターム(参考) 4F006 AA85 AB24 AB35 AB74 AB76 BA00 BA01 BA09 CA05 CA08
DA04

4F100 AA20 AA21 AK01A AK01C AK25A AK25C AK41A AK41B AK41C AL05A
AL05C BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA10A BA10C BA10D BA10E
BA25A BA25C CA16A CA16C CC00A CC00C DD07A DD07B DD07C DE01A
DE01C EH462 EH51D EH51E EJ37B GB41 JA08A JA08C JA20B JD02E
JG01E JK07 JK10A JK10C JK12D JL13 JN01A JN01C JN01E JN02A
JN02C JN08A JN08C JN18A JN18C YY00A YY00B YY00C
4F210 AA26 AB17 AF16 AG01 AG03 AH83 AH73 AR12 AR20 QA02
QA03 QC06 QD08 QD86 QG01 QG15 QC18 QW07